

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

J1033 US PTO
09/925475
08/10/01

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月 4日

出願番号
Application Number:

特願2000-266901

出願人
Applicant(s):

株式会社グランドポリマー

2001年 6月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3058792

【書類名】 特許願

【整理番号】 Z-C238-010

【提出日】 平成12年 9月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 是 久 金 造

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 秋 山 直 也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 橋 本 幹 夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株式会社グ
ランドポリマー内

【氏名】 脇 田 陽 一

【特許出願人】

【識別番号】 596059945

【氏名又は名称】 株式会社グランドポリマー

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815973

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリプロピレン（A）と、ペルオキシジカーボネート（B）とを押出機を用い、170～250℃で、比エネルギー（E_{sp}）が0.25～0.8kW·hr/kgの範囲となるように溶融混練し、メルトフローレート（ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg）が0.1～10g/10分の範囲にあり、メルトテンションが3～20gの範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出により求めたゲル分率が0.01～25重量%である改質ポリプロピレンを得ることを特徴とする改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項2】

上記押出機が二軸押出機である請求項1記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項3】

上記二軸押出機のスクリューアレンジメントにおいて、混練部が少なくとも1箇所設けられている請求項2記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項4】

上記ペルオキシジカーボネート（B）が、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートである請求項1ないし3のいずれかに記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項5】

上記ペルオキシジカーボネート（B）が、ジセチルペルオキシジカーボネートである請求項1ないし3のいずれかに記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれかに記載の改質ポリプロピレンを発泡させて得られることを特徴とする発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体に関し、さらに詳しくは、ポリプロピレンとペルオキシジカーボネートとを特定の条件で溶融混練して特定の性能を有する改質ポリプロピレンを得る改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法により得られた改質ポリプロピレンから製造される発泡体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などとして、幅広く利用されている。なかでもポリプロピレンからなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であり、食品衛生性に優れているところから生鮮食品用トレーとして使用する検討が進められている。

【0003】

しかしながらポリプロピレンは、結晶性樹脂であるために、溶融時の粘度およびメルトテンションが低く、ポリプロピレンを発泡させる場合、発泡時にセルが破壊しやすいという問題があった。このためポリプロピレンを発泡させて外観に優れ、二次加工性に優れた、低密度の発泡体を得ることが困難であった。

ポリプロピレンの発泡性を改良する方法として、例えばポリプロピレンに発泡剤と架橋助剤とを添加してその分子を架橋させつつ発泡体を製造する方法が、例えば特公昭45-40420号公報に提案されている。しかしこの方法でもポリプロピレンのメルトテンションの向上は不十分であり、かつこのようなポリプロピレンには架橋しない架橋助剤が残存する結果、臭気が強く食品包装用途には不向きとなる。

【0004】

またポリプロピレンの発泡性を改良する方法として、ポリプロピレンにポリエチレンをブレンドして、これを発泡させる方法が、例えば特公昭44-2574号公報などに提案されている。しかしこの方法によるポリプロピレンのメルトテンションの向上効果は小さく、二次加工性に優れた発泡体は得られない。

ところでWO99/27007にはラジカル重合開始剤としてペルオキシジカーボネート化合物を用いると改質ポリプロピレンの溶融粘度が低下せず、むしろ増加することが記載されている。しかしながら本発明者らが検討した結果、ポリプロピレンとペルオキシジカーボネートとを溶融反応処理して得られる改質ポリプロピレンにはゲル分が含まれ、このゲル分を含む改質ポリプロピレンを発泡させると、セルが不均一になることが判明した。

【0005】

このような従来技術に鑑み、本発明者らがさらに検討した結果、ポリプロピレンと、ペルオキシジカーボネートとを押出機を用い、特定の条件で溶融混練すると、発泡性の改良された改質ポリプロピレンが得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】

本発明は、発泡性の改良された改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法で得られた改質ポリプロピレンから製造される発泡体を提供することを目的としている。

また本発明は、食品衛生性に優れ、食品用トレーなどに好適な、発泡ポリプロピレンに用いることのできる改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法で得られた改質ポリプロピレンから製造される発泡体を提供することを目的としている。

【0007】

さらに本発明は、特に二次加工性が優れ、優れた外観と均一な発泡セルを有し、耐熱性に優れた発泡体を製造するのに適した改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法で得られた改質ポリプロピレンから製造される発泡体を提供することを目的とする。

【0008】

【発明の概要】

本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン（A）と、ペルオキシジカーボネート（B）とを押出機を用い、170～250℃で、比エネ

ルギー (E_{sp}) が 0.25 ~ 0.8 kW·hr/kg の範囲となるように溶融混練し、メルトフローレート (ASTMD1238、230°C、荷重 2.16 kg) が 0.1 ~ 10 g/10 分の範囲にあり、メルテンションが 3 ~ 20 g の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出により求めたゲル分率が 0.01 ~ 25 重量% 以下の改質ポリプロピレンを得ることを特徴としている。

【0009】

本発明では、上記押出機は二軸押出機であることが好ましい。また、二軸押出機のスクリューアレンジメントにおいて、混練部は少なくとも 1 箇所設けられていることが好ましい。

上記ペルオキシジカーボネートは、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートまたはジセチルペルオキシジカーボネートであることが好ましい。

【0010】

本発明に係る発泡体は、上記改質ポリプロピレンを発泡させて得られることを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体について具体的に説明する。

本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン (A) と、ペルオキシジカーボネート (B) とを押出機を用い、特定の条件で溶融混練し、特定の特性を有する改質ポリプロピレンとしている。まず本発明で用いられるポリプロピレン (A) およびペルオキシジカーボネート (B) について説明する。

【0012】

(A) ポリプロピレン

本発明で用いられるポリプロピレン (A) は、プロピレン単独重合体またはプロピレンと、プロピレンを除く炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとの共重合体である。

ここでプロピレンを除く炭素原子数 2 ~ 20 の α -オレフィンとしては、エチ

レン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数4～10の α -オレフィンが好ましい。

【0013】

これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に5%以下、好ましくは2%以下の割合で含んでいてもよい。

ポリプロピレン（A）のメルトフローレート（ASTMD1238、230℃、荷重2.16kg）は、通常0.3～30g/10分、好ましくは0.4～20g/10分、特に1～10g/10分の範囲にあり、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めたM_w/M_nが好ましくは4～8の範囲にある。

【0014】

ポリプロピレン（A）には、必要に応じて、ポリプロピレン（A）以外の他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

上記他の樹脂またはゴムとしては、例えばポリエチレン；ポリ-1-ブテン、ポリイソブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリメチル-1-ペンテンなどのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/1-ブテン共重合体などの炭素原子数2～20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンの共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などの炭素原子数2～20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンとジエン系单量体との共重合体；エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、エチレン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/メタクリロニトリル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリルアミド共重合体、エチレン/メタクリルアミド共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタク

リル酸共重合体、エチレン／マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸金属塩共重合体、エチレン／メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン／スチレン共重合体、エチレン／メチルスチレン共重合体、エチレン／ジビニルベンゼン共重合体などの炭素原子数2～20の α -オレフィンから選ばれる1種の α -オレフィンとビニル単量体との共重合体；ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン系共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル系共重合体などが挙げられる。

【0015】

ポリプロピレン（A）に対するこれら他の樹脂またはゴムの添加量は、これら他の樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常25重量%程度以下であることが好ましい。

さらに、ポリプロピレン（A）には必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属石鹼、塩酸吸収剤などの安定剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【0016】

(B) ペルオキシジカーボネート

本発明で用いられるペルオキシジカーボネート (B) は、

一般式 $R^1-O-C(O)OOC(O)O-R^2$ で表される化合物である。

ここで、 R^1 および R^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、 CH_3 、 $2-i-C_3H_7O-C_6H_4$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)$ 、 $4-CH_3-C_6H_4$ 、 $C1_3CC(CH_3)_2$ 、 C_7H_{15} 、 $c-C_6H_{11}CH_2$ 、 $3-t-C_4H_9-C_6H_5$ 、 $C1_3Si(CH_2)_3$ 、 C_6H_5 、 $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$ 、 $C_6H_5OCH_2CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2$ 、 $z-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$ 、 $2-CH_3-C_6H_4$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$ 、 $3,4-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 $C1_3C$ 、 $CH_3CH(C1)$ 、 $C1CH_2$ 、 $[C_2H_5OC(O)]_2CH(CH_3)$ 、 $3,5-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 C_8H_{17} 、 C_2H_5 、 $C_{18}H_{37}$ 、 $2-オキソ-1,3-ジオキサン-4-CH_2$ 、 $C_2H_5CH(C1)CH_2$ 、 $4-CH_3O-C_6H_4$ 、 $i-C_4H_9$ 、 $CH_3SO_2CH_2CH_2$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_6H_5CH(C1)CH_2$ 、 $H_2C=CHCH_2$ 、 $2-C1c-C_6H_{10}$ 、 $H_2C=C(CH_3)CH_2$ 、 $c-C_6H_1$ 、 $C1CH_2CH_2$ 、 $4-[C_6H_5-N=N]-C_6H_4CH_2$ 、ステアリル、1-ナフチル、 $4-t-C_4H_9-C_6H_{10}$ 、 $2,4,5-トリ-C1-C_6H_2$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、9-フルオレニル、 $4-NO_2-C_6H_4CH_2$ 、 $2-i-C_3H_7-C_6H_4$ 、 $CH_3OCH_2CH_2$ 、 $H_2C=C(CH_3)$ 、 $3-CH_3-C_6H_4$ 、 $BrCH_2CH_2$ 、 $3-CH_3-5-i-C_3H_7-C_6H_3$ 、 Br_3CCCH_2 、 $C_2H_5OCH_2CH_2$ 、 $H_2C=CH$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $2-C_2H_5CH(CH_3)-C_6H_4$ 、 $C1_3CCCH_2$ 、 C_5H_{11} 、 $c-C_{12}H_{23}$ 、 $4-t-C_4H_9-C_6H_4$ 、 C_6H_{13} 、 C_3H_7 、 $C_6H_{13}CH(CH_3)$ 、 $CH_3OC(CH_3)_2CH_2CH_2$ 、 $C_3H_7OCH_2CH_2$ 、 $CH_3OCH_2CH(CH_3)$ 、 $2-i-C_3H_7-5-CH_3-c-C_6H_9$ 、 $C_4H_9OCH_2CH_2$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $(CH_3)_3CCH_2$ などが挙げられる。

【0017】

なお、 i はアイソを、 t はターシャリーを、 z はシスを、 c はサイクリックを意味する。

これらの化合物のうち好ましい化合物としては、ビス (4- t -ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、

ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【0018】

これらのうちではビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネートが架橋効果に優れているため特に好ましい。

上記ペルオキシジカーボネート(B)の添加量は、ポリプロピレン(A)100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲内にあることが好ましく、0.5~5重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0019】

ペルオキシジカーボネート(B)の添加量が、上記範囲内にある場合、改質効果が充分に得られ、ゲル成分が過剰に生成して発泡性を損なったり、ペルオキシドの分解物により改質ポリプロピレンの食品衛生性が損なわれたり、臭気の問題を生じたりすることがない。

改質ポリプロピレンの製造

本発明に係る改質ポリプロピレンは、上記ポリプロピレン(A)と、ペルオキシジカーボネート(B)とを溶融混練することにより製造されるが、このとき必要に応じてビニル単量体を共存させてもよい。

【0020】

本発明で必要に応じて用いられるビニル単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0021】

本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法では、まず上記ポリプロピレン（A）、ペルオキシジカーボネート（B）および必要に応じて用いられる他の添加剤を、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルブレンダーなどで混合する。

混合されたポリプロピレン（A）、ペルオキシジカーボネート（B）および必要に応じて添加される他の添加剤は次いで溶融混練される。

【0022】

溶融混練に用いられる押出機としては、単軸押出機、2軸押出機などを採用することができる。これらのうちでは、2軸押出機が十分な混練が可能かつ生産性に優れる点から好ましい。

本発明で好ましく用いられる2軸押出機は、 L/D が少なくとも2.5、好ましくは3.0以上で、最大スクリュー回転数が100～300 rpmのものである。また、2つのスクリューの回転方向は好ましくは同方向である。

【0023】

本発明では、溶融混練を比エネルギー（ E_{sp} ）が0.25～0.8 kW·hr/kg、好ましくは0.3～0.78 kW·hr/kg、特に好ましくは0.35～0.68 kW·hr/kgの範囲で行う。

ここで、比エネルギーとは、溶融混練において、混練される樹脂1kg当たりに要したエネルギー（kW·hr）をいい、これは下記式（1）で求めることができる。

【0024】

$$S = (P - V) / M \quad \cdots (1)$$

（式中、Sは比エネルギー（kW·hr/kg）を示し、Pは溶融混練中の所要エネルギー（kW·hr/hr）を示し、Mは押出量（kg/hr）を示し、Vは押出機を空運転した際の所要エネルギー（kW·hr/hr）を示す。）

この比エネルギーの調整はスクリューアレンジメントで行う。

【0025】

すなわち、スクリューアレンジメントにおいて、全てのユニットを順ねじとした場合、最も比エネルギーが小さく、以下逆ねじ部、混練部、バリアーリング部

を設けることにより、比エネルギーを高くすることができる。また、押出機のスクリュー回転数によっても比エネルギーを変えることができる。

本発明の製造方法では、2軸押出機スクリューアレンジメントにおいて少なくとも1箇所、好ましくは2箇所混練部を設ける。このことにより、ポリプロピレン（A）、ペルオキシジカーボネート（B）および必要に応じて添加される添加剤を充分に混練することができる、その結果、ゲル分が偏在しない改質ポリプロピレンを得ることができる。

【0026】

溶融混練時の加熱温度は、170～250℃、好ましくは180～220℃である。この温度範囲で溶融混練すると、ポリプロピレン（A）が充分に溶融し、かつペルオキシジカーボネート（B）が完全に分解して、得られる改質ポリプロピレンが成形時にさらに性状を変化させることがないため好ましい。また溶融混練の時間は、一般に10秒間～5分間、好ましくは30秒～60秒間である。

【0027】

このようにして得られた改質ポリプロピレンは、メルトフローレート（ASTMD1238、230℃、荷重2.16kg）が通常0.1～10g/10分、好ましくは0.2～5g/10分の範囲にあり、メルトテンションが3～20g、好ましくは5～15gの範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めたM_w/M_nが好ましくは5～10の範囲にあり、M_z/M_wが好ましくは2.5～5の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出により求めたゲル分率が0.01～25重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.2～1.0重量%である。

【0028】

本発明の方法で製造された改質ポリプロピレンはメルトテンションが高く、かつMFRが適度であり、かつゲル分が充分に分散していることから、発泡シート状の成形に適している。

発泡体

上記のような本発明の方法により得られた改質ポリプロピレンから発泡体を製造する方法としては、主として次の2つの方法が例示できる。

(1) 上記改質ポリプロピレンと、分解型発泡剤と、必要に応じて他の添加剤とを溶融加熱し、発泡成形する方法。

(2) 溶融させた状態の改質ポリプロピレンに揮発型発泡剤を圧入した後、押出機により押出すことにより発泡体を得る方法。

【0029】

前記方法(1)で用いられる分解型発泡剤は、発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガスなどの気体を発生する化合物であって、無機系の発泡剤であっても有機系の発泡剤であってもよく、また気体の発生を促す有機酸などを併用添加してもよい。

分解型発泡剤の具体例としては、次の化合物が挙げられる。

(a) 無機系発泡剤：

重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、クエン酸、クエン酸ナトリウムなど。

(b) 有機系発泡剤：

N,N' -ジニトロソテレタルアミド、 N,N' -ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのN-ニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物；ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド、 p,p' -オキシビス(ベンゼンスルフェニルヒドラジド)、ジフェニルスルфон-3,3'-ジスルフォニルヒドラジドなどのスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルフォニルアジド、 p -トルエンスルフォニルアジドなどのアジド化合物など。

【0030】

これらの発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

これらの中では、重炭酸水素ナトリウムなどの炭酸塩または炭酸水素塩が好ましい。

前記発泡剤の添加量(混練量)は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリプロピレン100重量部に対して、0.5~100重量

部の範囲内にあることが好ましい。

【0031】

また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、クエン酸等の有機カルボン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。

必要に応じて用いられる発泡核剤は、改質ポリプロピレン100重量部に対して、通常0.01～1重量部添加して用いられる。

【0032】

前記方法(1)では、前記改質ポリプロピレンと前記分解型発泡剤とを共に溶融押出機に供給し、適宜の温度で溶融混練しながら発泡剤を熱分解させることにより気体を発生させ、この気体を含有する溶融状態の改質ポリプロピレンをダイアリーアウトすることにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、通常溶融混練温度が170～300℃、溶融混練時間が1～60分間で行うことができる。

【0033】

前記方法(2)の場合、発泡剤として揮発型発泡剤を用いることができる。

好ましい揮発型発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、窒素、空気などの無機ガス；水などが挙げられる。これらの揮発型発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用い

ることができる。

【0034】

前記方法(2)における発泡剤の添加量(混練量)は、発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、改質ポリプロピレン100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲内にあることが好ましい。

また、前記方法(2)では、押出機内で前記改質ポリプロピレンを溶融させ、この押出機内に前記揮発型発泡剤を圧入し、高圧に保持しつつ溶融状態の該改質ポリプロピレンと混練し、充分に混練された改質ポリプロピレンと揮発型発泡剤との混練体をダイより押出すことにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、溶融混練温度が130～300℃、溶融混練時間が1～120分間であることが通常である。

【0035】

前記方法(1)においても、前記方法(2)においても、押出機で溶融し、発泡セルを有する溶融物をTダイもしくは円筒状のダイより吐出し、好ましくはシートを成形することにより、発泡体に成形しうる。円筒状のダイより吐出した場合は、通常円筒状シートを1つまたは複数に切り分けた後に平滑にしたシートを引き取る。

【0036】

本発明の方法で得られた改質ポリプロピレンから製造された発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が0.09～0.6g/cm³の範囲にあることが好ましく、特に0.15～0.3g/cm³の範囲にあることが好ましい。従って、改質ポリプロピレンの発泡倍率は、好ましくは1.3～10倍、特に1.6～6倍の範囲である。

【0037】

また、本発明の方法で得られた改質ポリプロピレンから製造された発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が50%以上であることが好ましく、70%以上であ

ることがさらに好ましい。

本発明に係る製造方法で得られた改質ポリプロピレンから製造しうる形状としては、シート状やボード状などの板状、チューブ状や袋状などの中空状、円柱状や橢円柱状や角柱状やストランド状などの柱状、粒子状など様々な形状が挙げられる。

【0038】

本発明の方法で製造された改質ポリプロピレンから製造された発泡シートは二次成形が良好であり、熱圧空成形または真空成形により、発泡シートからトレー等を容易に成形することができる。

本発明のポリプロピレン発泡体は軽量で剛性が高く、かつ耐薬品性、食品衛生性に優れていることから、従来ポリスチレンが使用されていた食品包装用、特にカップラーメン、アイスクリーム容器、魚、肉のトレー等に使用することができる。

【0039】

【発明の効果】

本発明の改質ポリプロピレンの製造方法によると、適度な流動性を有し、メルトテンションが高く、かつゲル分率の少なく、かつゲル分が充分に分散している改質ポリプロピレンが得られる。この改質ポリプロピレンからは、二次加工性に優れ、優れた外観と均一な発泡セルを有し、耐熱性、食品衛生性に優れた発泡体を成形することができる。

【0040】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0041】

【実施例1】

プロピレン単独重合体（商品名：J104、グランドポリマー（株）製、MFR：8.0g/10分）100重量部と、ラジカル重合開始剤としてビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカルボネート（商品名：パーカドックス16

、化薬アクゾ（株）製 1.0重量部とを同方向完全噛合型2軸押出し機（（株）テクノベル製 KZW25-30MG、スクリュー径31mm ϕ 、L/D=30）を用いて樹脂温度190°C、スクリュー回転速度150 rpm（平均滞留時間30秒）で溶融混練し、溶融押出しにより改質ポリプロピレンAのペレットを得た。計算された比エネルギーは0.35 kW·hr/kgであった。

【0042】

この改質ポリプロピレンAのペレットで、MFR、分子量分布(M_w/M_n)、 M_z/M_w 、メルトテンションを測定、算出した。結果を表1に示す。

なお、メルトフローレート(MFR)はASTM D 1238の方法により230°C、荷重2.16 kgで測定した値である。

メルトテンションは、メルトテンション測定装置（東洋精機製作所（株）製）を用いて、オリフィス（L=8.00 mm、D=2.095 mm）、設定温度230°C、ピストン降下速度30 mm/分、巻取り速度4 mm/分の条件で、ロードセル検出付きプーリーの巻取り荷重を測定した値である。

【0043】

M_w 、 M_n および M_z は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定された値である。例えば、Waters社製の150C型機を用い、ポリマーラボラトリーズ社製のカラムP1mixedBを取り付け、測定温度を135°Cとし、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを使用し、ポリマー濃度0.15重量%のサンプル量を400 μ リットル供給し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から M_w 、 M_n および M_z を求めた。

【0044】

ゲル分率は、#400メッシュの金網中に試料を約2 g 装入し、沸騰パラキシレン還流で6時間抽出を行い、金網内に残存した物の重量から下記の式で算出した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{残存物量 [g]} / \text{仕込み量 [g]}) \times 100$$

【0045】

【実施例2】

実施例1で用いたラジカル開始剤の配合量を0.5重量部に変更したこと以外

は実施例1と同様に行い改質ポリプロピレンBを得た。結果を表1に示す。

【0046】

【実施例3、4】

実施例1で用いたスクリューアレンジメントを変更して、比エネルギーがそれぞれ0.25kW·hr/kg、0.4kW·hr/kgに変更したこと以外は実施例1と同様に行い、改質ポリプロピレンC、Dを得た。結果を表1に示す。

【0047】

【比較例1、2】

実施例1で用いたスクリューアレンジメントを変更して、比エネルギーがそれぞれ0.15kW·hr/kg、1.0kW·hr/kgに変更したこと以外は実施例1と同様に行い改質ポリプロピレンE、Fを得た。結果を表1に示す。

【0048】

【比較例3】

実施例1で用いたラジカル開始剤に代えて、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(商品名:パーへキシン25B、日本油脂社製)を用いたこと以外は実施例1と同様に行い改質ポリプロピレンGを得た。結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
改質ポリプロピレン量 溶融混練条件	（重量%）	99	99.5	99	99	99	99	99.9
ラジカル重合開始剤の種類		*a	*a	*a	*a	*a	*a	*b
ラジカル重合開始剤 比エネルギー	（重量%） (kW・hr/kg)	1.0 0.35	0.5 0.35	1.0 0.25	1.0 0.4	1.0 0.15	1.0 1.0	0.1 0.35
MFR 物性	(g/10分)	3.2	5.0	3.5	3.0	6.0	6	120
Mw/Mn		5.6	5.8	5.6	5.6	5.4	5.3	2.2
Mz/Mw メルトテンション ゲル分率		3.1	3.2	2.9	3.0	3.0	2.7	2.3
	(g)	12	10	10	18	6	7	<0.1
	（重量%）	0.7	0.1	0.5	0.5	0.1	0.5	—

ラジカル重合開始剤 a) ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート
b) 2,5-ジメチル-2,5-ビス(4-*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン

【実施例5】

改質ポリプロピレンAのペレット100重量部、発泡剤マスターバッチ（商品名：PE-RM410EN、大日精化（株）製、重炭酸ナトリウム／クエン酸配合品）3重量部とをタンブラー式ブレンダーで3分間混合した。この混合物を先端に80mmφのサークュラーダイおよび190mmφのマンドレルが設けられた65mm単軸押出機（L/D=2.8）を用いて、厚さ0.8mmの環状発泡シートを成形した。この製造装置における環状発泡シートの膨比は2.4であった。この環状発泡シートの1角を切り開いて平滑シートとして引取機により引き取った。

【0051】

得られた発泡シートの発泡倍率、外観、発泡セルの形状、均一性および二次成形性を評価した。結果を表2に示す。

シート外観：目視にて下記評価基準により評価した。

○：未発泡部位や凹凸、コルゲート見られない

×：未発泡部位や凹凸、コルゲートが見られる。

【0052】

発泡倍率（M）：重量と水没法により求めた体積とから見かけ密度（D）を算出し、真比重（0.90）から「 $M = 0.90 / D$ 」で求めた。

セル形状：発泡シート断面のSEM観察を行い、気泡の状態観察を行った。隣接する気泡同士がお互い独立している場合を「独立」、繋がっている場合を「連通」とし、評価した。

【0053】

二次加工性：直径が50mm、深さが30mm、40mm、50mmの3個のカップを同時に真空成形できる金型を用いてシートを160℃で2分加熱後真空成形したときの、成形されたカップの外観形状を良○、不良×で5段階評価した。

発泡セルの均一性：発泡セルの中央部から幅方向に厚さ500μmのシートを切削し、そのシートの発泡セルおよびセル壁の肉厚の均一性を観察した。

【0054】

セルの均一性はセル壁の肉厚の均一性を均一性が優れている◎、良○、普通△

、やや不良×、不良××の5段階で評価した。

【0055】

【実施例6～8、比較例4～6】

実施例5で用いた改質ポリプロピレンAをそれぞれ改質ポリプロピレンB～Gに変更したこと以外は実施例5と同様にして厚さ0.8mmの発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例5と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

表 2

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4	比較例5	比較例6
改質ポリプロピレン	A	B	C	D	E	F	G	
発泡倍率 外観 セル形状	1.9 ○ 独立	1.9 ○ 独立	1.9 ○ 独立	1.9 ○ 独立	1.5 ○ 連通	1.6 × 連通	成形不可	
真空成形 外観 セルの均一性	形状 4 ○	形状 3 ○	形状 3 ○	形状 4 ○	○ 2 ○ △	× 2 △	— — —	

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性に優れ、メルトテンションが高く、二次加工性に優れ、優れた外観と均一な発泡セルを有し、耐熱性に優れた発泡体を製造するのに適した改質ポリプロピレンを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 改質ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン（A）と、ペルオキシジカルボネート（B）とを押出機を用い、170～250℃で、比エネルギー（ E_{sp} ）が0.25～0.8 kW·hr/kgの範囲となるように溶融混練して、メルトフローレートが0.1～10 g/10分、メルトテンションが3～20 g、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が0.01～25重量%以下である改質ポリプロピレンを得る。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [596059945]

1. 変更年月日 1997年 7月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区京橋一丁目18番1号
氏 名 株式会社グランドポリマー